



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C10G 65/12, 67/04	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/27950 (43) Date de publication internationale: 18 mai 2000 (18.05.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02654 (22) Date de dépôt international: 29 octobre 1999 (29.10.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/13995 6 novembre 1998 (06.11.98) FR 98/14814 24 novembre 1998 (24.11.98) FR 99/10222 2 août 1999 (02.08.99) FR (71) Déposant: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 et 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR). (72) Inventeurs: BENAZZI, Eric; 44, rue le Val Sablons, F-78400 Chatou (FR). MARION, Pierre; 15, rue Louis Berthou, F-92160 Antony (FR). BILLON, Alain; 24, boulevard d'Angleterre, F-78110 Le Vésinet (FR). GUERET, Christophe; 43, Grande rue de la Plaine, F-69560 Saint Romain en Gal (FR). HIPEAUX, Jean-Claude; 22, rue de la Fraternité, F-92700 Colombes (FR). GOUZARD, Jean-Paul; 11 ter, rue Edeline, F-92500 Rueil Malmaison (FR). (74) Mandataire: ANDREEFF, François; Institut Français du Pétrole, 1 et 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).		(81) Etats désignés: BR, CN, CZ, IN, JP, KR, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: ADAPTABLE METHOD FOR PRODUCING MEDICINAL OILS AND OPTIONALLY MIDDLE DISTILLATES (54) Titre: PROCEDE FLEXIBLE DE PRODUCTION D'HUILES MEDICINALES ET EVENTUELLEMENT DE DISTILLATS MOYENS (57) Abstract <p>The invention concerns an improved method for making high-quality basic oils optionally with simultaneous production of high-quality middle distillates, comprising hydrotreatment steps, preferably hydrocracking, on Y or beta zeolite, atmospheric distillation. The effluent (which is not vacuum-distilled) is subjected to catalytic dewaxing, preferably on NU-10, EU-1, EU-13 zeolite or ferrierite. The method then comprises steps of hydrofinishing to hydrogenate the aromatics, preferably on a catalyst comprising at least one noble metal of group VIII, chlorine and fluorine, and steps of atmospheric and vacuum distillation. The properties of the oils and the middle distillates are enhanced (flow point, viscosity index, aromatic content) resulting even in to medicinal oils.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne un procédé amélioré de fabrication d'huiles de base de très haute qualité avec éventuellement production simultanée de distillats moyens de haute qualité, comportant les étapes d'hydrotraitement, hydrocraquage de préférence, sur zéolithe Y ou bêta, distillation atmosphérique. L'effluent (qui n'est pas distillé sous vide) est soumis à un déparaffinage catalytique, de préférence sur zéolithe NU-10, EU-1, EU-13 ou ferrierite. Le procédé comporte ensuite les étapes d'hydrofinition pour hydrogéner les aromatiques, de préférence sur un catalyseur comprenant au moins un métal noble du groupe VIII, du chlore et du fluor, et les étapes de distillation atmosphérique et sous vide. Les qualités des huiles et des distillats moyens sont améliorées (point d'écoulement, indice de viscosité, teneur en aromatiques) allant même jusqu'à l'obtention d'huiles médicinales.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Bésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LJ	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

PROCEDE FLEXIBLE DE PRODUCTION D'HUILES MEDICINALES ET EVENTUELLEMENT DE DISTILLATS MOYENS

La présente invention a pour objet un procédé amélioré de fabrication d'huiles de base de très haute qualité c'est à dire possédant un haut indice de viscosité (VI), une
5 faible teneur en aromatiques, une bonne stabilité UV et un faible point d'écoulement, à partir de coupes pétrolières ayant un point d'ébullition supérieur à 340°C, avec éventuellement simultanément la production de distillats moyens (gasoils, kérosène notamment) de très haute qualité, c'est-à-dire possédant une faible teneur en
10 aromatiques et un faible point d'écoulement.

Art antérieur

Les lubrifiants de haute qualité sont d'une importance primordiale pour le bon fonctionnement des machines modernes, des automobiles, et des camions.

15

Ces lubrifiants sont le plus souvent obtenus par une succession d'étapes de raffinage permettant l'amélioration des propriétés d'une coupe pétrolière. En particulier un traitement des fractions pétrolières lourdes à fortes teneurs en paraffines linéaires ou peu ramifiées est nécessaire afin d'obtenir des huiles de base de bonne qualité et ce
20 avec les meilleurs rendements possibles, par une opération qui vise à éliminer les paraffines linéaires ou très peu branchées, des charges qui seront ensuite utilisées en tant que huiles de base.

En effet, les paraffines de haut poids moléculaire qui sont linéaires ou très faiblement
25 branchées et qui sont présentes dans les huiles conduisent à des points d'écoulement hauts et donc à des phénomènes de figeage pour des utilisations à basse température. Afin de diminuer les valeurs des points d'écoulement, ces paraffines linéaires pas ou très peu branchées doivent être entièrement ou partiellement éliminées.

30

Cette opération peut s'effectuer par extraction par des solvants tels que des mélanges toluène/méthyl-éthyl cétone ou méthyl-isobutyl cétone, on parle alors de déparaffinage à la méthyl éthyl-cétone (MEK) ou à la méthyl-isobutyl cétone (MIBK). Cependant, ces techniques sont coûteuses, pas toujours aisées à mettre en œuvre et
35 conduisent à la formation de sous-produits, les paraffines brutes.

Un autre moyen est le traitement catalytique en présence ou en absence d'hydrogène et, compte tenu de leur sélectivité de forme, les zéolithes sont parmi les catalyseurs les plus utilisés.

Des catalyseurs à base de zéolithes telles que les ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM22, ZSM-23, ZSM-35 et ZSM-38 ont été décrits pour leur utilisation dans ces procédés.

Objet de l'invention

La demanderesse a porté ses efforts de recherche sur la mise au point d'un procédé amélioré de fabrication d'huiles lubrifiantes de très haute qualité.

La présente invention porte donc sur un enchaînement de procédés pour la fabrication conjointe d'huiles de bases de très haute qualité et de distillats moyens (gasoils notamment) de très haute qualité. Les huiles obtenues possèdent un haut indice de viscosité VI), une faible teneur en aromatiques, une faible volatilité, une bonne stabilité UV et un faible point d'écoulement, à partir de coupes pétrolières ayant un point d'ébullition supérieur à 340°C.

En particulier et contrairement aux enchaînements de procédé usuels ou issus de l'état de l'art antérieur, ce procédé n'est pas limité dans la qualité des produits huiles qu'il permet d'obtenir ; en particulier, un choix judicieux des conditions opératoires permet d'obtenir des huiles blanches médicinales (c'est-à-dire d'excellentes qualités). Plus précisément, l'invention concerne un procédé pour la production d'huiles de haute qualité et éventuellement de distillats moyens de haute qualité à partir d'une charge hydrocarbonée dont au moins 20 % volume bout au-dessus de 340°C, procédé comportant successivement les étapes suivantes :

- (a) hydrotraitement réalisé à une température de 330-450°C, sous une pression de 5-25Mpa, avec une vitesse spatiale de 0,1-6h⁻¹, en présence d'hydrogène dans le rapport volumique hydrogène/hydrocarbure de 100-2000, et en présence d'un catalyseur amorphe comprenant au moins un métal du groupe VIII et au moins un métal du groupe VI B,
- (b) hydrocraquage, sans séparation intermédiaire de l'effluent obtenu à l'issue de l'hydrotraitement, l'hydrocraquage étant réalisé à une température de 340-430°C, sous une pression de 5-25Mpa, avec une vitesse spatiale de 0,1-5h⁻¹, en présence d'hydrogène, et en présence d'un catalyseur contenant au moins une zéolithe et contenant également au moins un élément du groupe VIII et au moins un élément du groupe VI B.

- (c) distillation atmosphérique de l'effluent obtenu à l'issue de l'hydrocraquage pour séparer les gaz du liquide.
- (d) déparaffinage catalytique d'au moins une fraction liquide obtenue par distillation atmosphérique et qui contient des composés à point d'ébullition supérieur à 340°C, déparaffinage à une température de 200-500°C, sous une pression totale de 1-25Mpa, avec une vitesse volumique horaire de 0,05-50 h⁻¹, avec 50-2000l d'hydrogène/l de charge, en présence d'un catalyseur comprenant également au moins un élément à fonction hydro-déshydrogénante, et au moins un tamis moléculaire dont le système microporeux présente au moins un type principal de canaux à ouvertures de pores ayant 9 ou 10 atomes T, T étant choisi dans le groupe formé par Si/Al, P, B, Ti, Fe, Ga, alternant avec un nombre égal d'atomes oxygène, la distance entre deux ouvertures de pores accessibles à 9 ou 10 atomes T étant d'au plus à 0,75 mm, et ledit tamis présentant au test n-décane un rapport 2-méthylnonane/5-néthylnonane supérieur à 5,
- (e) l'effluent déparaffiné est directement soumis à un traitement d'hydrofinition réalisé à une température de 180-400°C, qui est inférieure à la température du déparaffinage catalytique d'au moins 20°C et d'au plus 200°C, sous une pression totale de 1-25Mpa, avec une vitesse volumique horaire de 0,05-100h⁻¹, en présence de 50-2000 litre d'hydrogène/litre de charge, et en présence d'un catalyseur amorphe pour l'hydrogénation des aromatiques, comprenant au moins un métal choisi dans le groupe des métaux du groupe VIII et des métaux du groupe VI B,
- (f) l'effluent issu du traitement d'hydrofinition est soumis à une étape de distillation comprenant une distillation atmosphérique et une distillation sous vide de façon à séparer au moins une fraction huile à un point d'ébullition supérieur à 340°C, et qui présente un point d'écoulement inférieur à -10°C, une teneur pondérale en composés aromatiques inférieure à 2 %, et un VI supérieur à 95, une viscosité à 100°C d'au moins 3cSt (soit 3mm²/s) et de façon à séparer éventuellement au moins une fraction distillat moyen présentant un point d'écoulement inférieur ou égal -20°C, une teneur en aromatiques d'au plus 2 % pds et une teneur en polyaromatiques d'au plus 1 % pds.

Description détaillée de l'invention

Le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

Etape (a) : Hydrotraitement

La charge hydrocarbonée à partir de laquelle les huiles et éventuellement les distillats moyens de haute qualité, sont obtenus contient au moins 20% volume bouillant au-dessus de 340°C.

5

Des charges très variées peuvent donc être traitées par le procédé.

La charge peut être par exemple des LCO (light cycle oil), des distillats sous vide issus de la distillation directe du brut ou d'unités de conversion telles que le FCC, le coker ou la viscoréduction, ou provenant d'unités d'extraction d'aromatiques, ou
10 provenant de désulfuration ou d'hydroconversion de RAT (résidus atmosphériques) et/ou de RSV (résidus sous vide), ou encore la charge peut être une huile désasphaltée, ou encore tout mélange des charges précédemment citées. La liste ci-dessus n'est pas limitative. En général, les charges convenant pour l'objectif huiles
15 ont un point d'ébullition initial supérieur à 340°C, et mieux encore supérieur à 370°C.

La charge est dans un premier temps soumise à un hydrotraitement, durant lequel, elle est mise en contact, en présence d'hydrogène, avec au moins un catalyseur comportant un support amorphe et au moins un métal ayant une fonction hydro-
20 déshydrogénante assurée par exemple par au moins un élément du groupe VI B et au moins un élément du groupe VIII, à une température comprise entre 330 et 450°C, de préférence 360-420°C, sous une pression comprise en 5 et 25 Mpa, de préférence inférieure à 20Mpa, la vitesse spatiale étant comprise entre 0,1 et 6 h⁻¹, de préférence, 0,3-3h⁻¹, et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport
25 volumique hydrogène/hydrocarbure soit compris entre 100 et 2000.

Au cours de la première étape, l'emploi d'un catalyseur privilégiant l'hydrogénation par rapport au craquage, utilisé dans des conditions thermodynamiques et cinétiques appropriées, permet une réduction importante de la teneur en hydrocarbures
30 aromatiques polycycliques condensés. Dans ces conditions, la majeure partie des produits azotés et soufrés de la charge sont également transformés. Cette opération permet donc d'éliminer deux types de composés dont on sait qu'ils sont des inhibiteurs du catalyseur zéolithique qui est utilisé dans la suite du procédé.

35 Cette première étape permet, en réalisant un précraquage de la charge à traiter, d'ajuster les propriétés de la base huile à la sortie de cette première étape en fonction

de la qualité de la base huile que l'on veut obtenir en sortie du procédé. Avantageusement, on pourra effectuer ce réglage en jouant sur la nature et la qualité du catalyseur utilisé dans la première étape et/ou sur la température de cette première étape, de manière à élever l'indice de viscosité pour la base huile, fraction
5 de point d'ébullition supérieur à 340°C, à la sortie de cette étape. L'indice de viscosité obtenu, avant déparaffinage, est de préférence compris entre 80 et 150, et mieux entre 90 et 140, voire 90 et 130.

Le support généralement est à base de (de préférence est constitué essentiellement)
10 d'alumine ou de silice-alumine amorphe ; il peut également renfermer de l'oxyde de bore, de la magnésie, de la zircone, de l'oxyde de titane ou une combinaison de ces oxydes. La fonction hydro-déshydrogénante est remplie de préférence par au moins un métal ou composé de métal des groupes VIII et VI de préférence choisi(s) parmi ; molybdène, tungstène, nickel et cobalt.

15

Ce catalyseur pourra contenir avantageusement du phosphore; en effet il est connu dans l'art antérieur que le composé apporte deux avantages aux catalyseurs d'hydrotraitement : une facilité de préparation lors notamment de l'imprégnation des solutions de nickel et de molybdène, et une meilleure activité d'hydrogénation.

20

Les catalyseurs préférés sont les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine, également les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine dopée avec au moins un élément compris dans le groupe des atomes formés par le phosphore, le bore, le silicium et le fluor, ou encore les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur silice-alumine, ou sur silice-alumine-oxyde
25 de titane dopée ou non par au moins un élément compris dans le groupe des atomes formés par le phosphore, le bore, le fluor et le silicium.

La concentration totale en oxydes de métaux des groupes VI et VIII est comprise entre 5 et 40 % en poids et de préférence entre 7 et 30 % et le rapport pondéral
30 exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est de préférence compris entre 20 et 1,25 et encore plus préféré entre 10 et 2. La concentration en oxyde de phosphore P₂O₅ sera inférieure à 15 % poids et de préférence à 10 % poids.

35 Le produit obtenu à l'issue de cette première étape est envoyé sur un second catalyseur dans une deuxième étape sans séparation intermédiaire d'ammoniac (NH₃)

et d'hydrogène sulfuré (H_2S), ni distillation.

Etape (b) : Hydrocraquage

5 L'effluent issu de la première étape (a) est en totalité introduit sur le catalyseur de la deuxième étape (b) en présence d'hydrogène où il est hydrocraqué en présence d'un catalyseur bifonctionnel comportant une fonction acide zéolithique et une fonction métallique hydro-déshydrogénante.

10 Durant cette étape les composés polyaromatiques et polynaphténoaromatiques partiellement et/ou totalement hydrogénés durant la première étape sont hydrocraqués sur les sites acides pour conduire à la formation de paraffines. Ces paraffines en présence d'un catalyseur bifonctionnel peuvent subir une isomérisation puis éventuellement un hydrocraquage pour conduire respectivement à la formation d'isoparaffines et de produits de craquage plus légers.

15 La conversion des composés polyaromatiques à plusieurs noyaux nécessite préalablement à leur craquage une hydrogénation.

20 Le catalyseur de deuxième étape comprend une zéolithe, un support et une fonction hydro-déshydrogénante.

25 La fonction hydro-déshydrogénante est avantageusement obtenue par une combinaison de métaux des groupes VI B (par exemple molybdène et/ou tungstène) et/ou des métaux du groupe VIII de préférence non nobles (par exemple cobalt et/ou nickel) de la classification périodique des éléments. De préférence ce catalyseur pourra aussi contenir au moins un élément promoteur déposé sur la surface du catalyseur, élément compris dans le groupe formé par le phosphore, le bore et le silicium et avantageusement du phosphore.

30 La concentration totale en métaux des groupes VI B et VIII, exprimée en oxydes de métaux par rapport au support, est généralement comprise entre 5 et 40 % poids, de préférence entre 7 et 30 % poids. Le rapport pondéral (exprimé en oxydes métalliques) métaux du groupe VIII sur métaux du groupe VI B est de préférence compris entre 0,05 et 0,8; de préférence entre 0,13 et 0,5.

35 Ce type de catalyseur peut avantageusement contenir du phosphore, dont la teneur, exprimée en oxyde de phosphore P_2O_5 par rapport au support, sera généralement

inférieure à 15 % poids, de préférence inférieure à 10 % poids.

Les teneurs en bore et silicium sont inférieures à 15% poids et de préférence inférieures à 10% poids (exprimées en oxyde).

- 5 Le support amorphe ou mal cristallisé est choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, la silice alumine, l'alumine-oxyde de bore, la magnésie, la silice-magnésie, la zirconne, l'oxyde de titane, l'argile, seuls ou en mélanges.

- 10 La zéolithe est avantageusement choisie dans le groupe formé par la zéolithe Y (type structural FAU, faujasite) et la zéolithe Bêta (type structural BEA) selon la nomenclature développée dans "Atlas of zeolites structure types", W.M. Meier, D.H. Olson et Ch. Baerlocher, 4th revised Edition 1996, Elsevier.

- 15 La teneur pondérale en zéolithe est comprise entre 2 et 80 % et de préférence entre 3 et 50 % par rapport au catalyseur final, et avantageusement entre 3-25%.

- 20 La zéolithe peut être éventuellement dopée par des éléments métalliques comme par exemple les métaux de la famille des terres rares, notamment le lanthane et le cérium, ou des métaux nobles ou non nobles du groupe VIII, comme le platine, le palladium, le ruthénium, le rhodium, l'iridium, le fer et d'autres métaux comme le manganèse, le zinc, le magnésium.

- 25 Une zéolithe acide H-Y particulièrement avantageuse est caractérisée par différentes spécifications : un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre environ 6 et 70 et de manière préférée entre environ 12 et 50 ; une teneur en sodium inférieure à 0,15 % poids déterminée sur la zéolithe calcinée à 1 100 °C ; un paramètre cristallin a de la maille élémentaire compris entre $24,58 \times 10^{-10}$ m et $24,24 \times 10^{-10}$ m et de manière préférée entre $24,38 \times 10^{-10}$ m et $24,26 \times 10^{-10}$ m ; une capacité CNa de reprise en ions sodium, exprimée en gramme de Na par 100 grammes de zéolithe modifiée, 30 neutralisée puis calcinée, supérieure à environ 0,85 ; une surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. supérieure à environ 400 m²/g et de préférence supérieure à 550 m²/g, une capacité d'adsorption de vapeur d'eau à 25 °C pour une pression partielle de 2,6 torrs (soit 34,6 MPa), supérieure à environ 6 %, une répartition poreuse, déterminée par physisorption d'azote, comprenant entre 5 et 45 35 % et de préférence entre 5 et 40 % du volume poreux total de la zéolithe contenu dans des pores de diamètre situé entre 20×10^{-10} m et 80×10^{-10} m, et entre 5 et 45 %

et de préférence entre 5 et 40 % du volume poreux total de la zéolithe contenu dans des pores de diamètre supérieur à 80×10^{-10} m et généralement inférieur à 1000×10^{-10} m, le reste du volume poreux étant contenu dans les pores de diamètre inférieur à 20×10^{-10} m.

5

Un catalyseur préféré contient essentiellement au moins un métal du groupe VI, et/ou au moins un métal du groupe VIII non noble, la zéolithe Y et de l'alumine.

Un catalyseur encore plus préféré contient essentiellement du nickel, du molybdène, une zéolithe Y telle que précédemment définie et de l'alumine.

10

Les conditions opératoires dans lesquelles est effectuée cette seconde étape (b) sont importantes.

La pression sera maintenue entre 5 et 25 MPa, avantageusement entre 5 et 20 MPa et de préférence 7 à 15 MPa, la vitesse spatiale sera comprise entre $0,1 \text{ h}^{-1}$ et 5 h^{-1} et de préférence entre 0,5 et $4,0 \text{ h}^{-1}$.

La température est ajustée sur la seconde étape (b), de façon à obtenir la viscosité et le V.I. souhaités. Elle est comprise entre 340 et 430 °C, et en général elle se situe avantageusement entre 370 et 420 °C.

20

Ces deux étapes (a) et (b) peuvent être réalisées sur les deux types de catalyseurs dans des (deux ou plusieurs) réacteurs différents, ou et de préférence sur au moins deux lits catalytiques installés dans un même réacteur.

25

De l'effluent en sortie de l'hydrocraqueur, l'hydrogène est séparé, l'effluent est alors soumis directement à une distillation atmosphérique (étape c) de manière à séparer les gaz (tels que l'ammoniac et l'hydrogène sulfuré (H_2S) formés, ainsi que les autres gaz légers qui seraient présents, l'hydrogène éventuellement...). Il est obtenu au moins une fraction liquide contenant des produits dont le point d'ébullition est supérieur à 340°C.

30

On peut avantageusement distiller à pression atmosphérique pour obtenir plusieurs fractions (essence, kérosène, gasoil par exemple), à point d'ébullition d'au plus 340°C et une fraction (appelée résidu) à point d'ébullition initial supérieur à 340°C (et mieux supérieur à 370°C).

35

Cette fraction possède un VI, avant déparaffinage, compris entre 95 et 165 et de préférence d'au moins 110.

- 5 Selon l'invention, cette fraction (résidu) sera ensuite traité dans l'étape de déparaffinage catalytique, c'est à dire sans subir de distillation sous vide.

Dans une variante du procédé, le résidu subit, avant d'être déparaffiné catalytiquement, une extraction des composés aromatiques (constituant une étape
10 (c')).

Cette extraction est effectuée par tout moyen connu, les solvants les plus utilisés sont le furfurool et la N-méthylpyrrolidone.

- Les composés naphténoaromatiques sont ainsi extraits, et le raffinat obtenu présente un indice de viscosité supérieur à celui du résidu entrant dans l'étape d'extraction. Par
15 cette opération, on augmente encore le VI du produit obtenu à l'issue de l'étape d'hydrofinition.

Dans un autre mode de réalisation plus axé sur un objectif de production de distillats moyens, le point de coupe est abaissé, et au lieu de couper à 340°C comme
20 précédemment, on pourra par exemple inclure les gasoils et éventuellement les kérosènes dans la fraction contenant les composés bouillant au-dessus de 340°C. Par exemple on obtient une fraction à point d'ébullition initial d'au moins 150°C.

Par contre, le résidu peut subir une extraction des composés aromatiques avant d'être
25 déparaffiné catalytiquement. Cette extraction est effectuée par tout moyen connu, le furfurool étant le plus souvent utilisé. Les conditions opératoires visuelles sont employées.

Le raffinat obtenu présente un indice de viscosité supérieur à l'indice du résidu entrant. On augmente ainsi encore le VI du produit obtenu à l'issue de l'hydrofinition.
30

La fraction ainsi obtenue qui contient lesdits composés sera traitée directement en déparaffinage catalytique, les autres fractions (150°C) étant ou n'étant pas traitées séparément en déparaffinage catalytique, dans ce mode de réalisation.

- 35 D'une façon générale, on appelle dans ce texte distillats moyens, la (les) fraction(s) à point d'ébullition initial d'au moins 150°C et final allant jusqu'avant le résidu, c'est-à-

dire généralement jusqu'à 340°C, ou de préférence à 370°C.

Un avantage de ce procédé de conversion (hydrotraitement et hydrocraquage) décrit (utilisant donc un catalyseur de type zéolitique) est qu'il permet généralement de fabriquer des bases d'huiles lubrifiantes ayant une viscosité supérieure à celle
5 obtenue par un catalyseur amorphe à la même conversion. Au cours du processus d'hydrocraquage, la viscosité à 100°C de la fraction de point d'ébullition supérieur à 340°C non convertie, et de préférence supérieur à 370°C, est une fonction décroissante du niveau de conversion obtenu.

10 Lorsque ce niveau de conversion est élevé (au delà de 70 %), la viscosité du résidu obtenu avec un catalyseur amorphe est telle que l'on ne peut pas l'utiliser pour produire les grades les plus visqueux d'huiles lubrifiantes (500 N et Bright Stock). Cette limitation disparaît quand on utilise le catalyseur zéolitique décrit plus haut.

15 Ainsi, le rapport entre la viscosité à 100°C du résidu d'hydrocraquage 370°C+, obtenu par un procédé utilisant uniquement des catalyseurs non zéolitiques (V_{100A}) et la viscosité à 100°C du résidu d'hydrocraquage 370°C+, obtenu par notre procédé (V_{100Z}) et à la même conversion, ce rapport (V_{100A}/V_{100Z}) est strictement inférieur à 1, préférentiellement compris entre 0,95 et 0,4.

20

Etape (d) : Hydrodéparaffinage catalytique (HDPC)

La fraction contenant les composés bouillant au-dessus de 340°C, telle que définie ci-dessus, issue de la deuxième étape et de la distillation atmosphérique (c) est alors soumise, au moins en partie, et de préférence en totalité, à une étape de
25 déparaffinage catalytique en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrodéparaffinage comportant une fonction acide et une fonction métallique hydrodéshydrogénante et au moins une matrice.

Notons que les composés bouillant au-dessus de 340°C sont toujours soumis au
30 déparaffinage catalytique.

La fonction acide est assurée par au moins un tamis moléculaire dont le système microporeux présente au moins un type principal de canaux dont les ouvertures sont formées d'anneaux qui contiennent 10 ou 9 atomes T. Les atomes T sont les atomes
35 tétraédriques constitutifs du tamis moléculaire et peuvent être au moins un des éléments contenus dans l'ensemble suivant des atomes (Si, Al, P, B, Ti, Fe, Ga).

Dans les anneaux constitutifs des ouvertures de canaux, les atomes T, définis précédemment, alternent avec un nombre égal d'atomes d'oxygène. Il est donc équivalent de dire que les ouvertures sont formées d'anneaux qui contiennent 10 ou 9 atomes d'oxygène ou formées d'anneaux qui contiennent 10 ou 9 atomes T.

5

Le tamis moléculaire entrant dans la composition du catalyseur d'hydrodépaffinage peut aussi comporter d'autres types de canaux mais dont les ouvertures sont formées d'anneaux qui contiennent moins de 10 atomes T ou atomes d'oxygène.

10 Le tamis moléculaire entrant dans la composition du catalyseur possède en outre une largeur de pont, distance entre deux ouvertures de pores, telle que définie précédemment, qui est d'au plus 0,75 nm (1nm =10⁻⁹ m) de préférence comprise entre 0,50 nm et 0,75 nm, de manière encore plus préférée entre 0,52 nm et 0,73 nm.

15 La demanderesse a en effet découvert que l'un des facteurs déterminant pour l'obtention de bonnes performances catalytiques dans la troisième étape (étape d'hydrodépaffinage) est l'utilisation de tamis moléculaires ayant une largeur de pont d'au plus 0,75 nm, de préférence comprise entre 0,50 nm et 0,75 nm, de manière préférée entre 0,52 nm et 0,73 nm.

20

La mesure de largeur de pont est réalisée en utilisant un outil de graphisme et de modélisation moléculaire tel que Hyperchem ou Biosym, qui permet de construire la surface des tamis moléculaires en question et, en tenant compte des rayons ioniques des éléments présents dans la charpente du tamis, de mesurer la largeur de pont.

25

Le catalyseur convenant pour ce procédé est caractérisé par un test catalytique dit test standard de transformation du n-décane pur qui est réalisé sous une pression partielle de 450 kPa d'hydrogène et une pression partielle de n-C₁₀ de 1,2 kPa soit une pression totale de 451,2 kPa en lit fixe et avec un débit de n-C₁₀ constant de 9,5

30 ml/h , un débit total de 3,6 l/h et une masse de catalyseur de 0,2 g. La réaction est réalisée en flux descendant. Le taux de conversion est réglé par la température à laquelle se déroule la réaction. Le catalyseur soumis au dit test est constitué de zéolithe pure pastillée et de 0,5% poids de platine.

35 Le n-décane en présence du tamis moléculaire et d'une fonction hydro-déshydrogénante va subir des réactions d'hydroisomérisation qui vont produire des

produits isomérisés à 10 atomes de carbone, et des réactions d'hydrocraquage conduisant à la formation de produits contenant moins de 10 atomes de carbone.

Dans ces conditions un tamis moléculaire utilisé dans l'étape d'hydrodéparaffinage selon l'invention doit présenter les caractéristiques physico-chimiques décrites ci-dessus et conduire, pour un rendement en produits isomérisés du n-C₁₀ de l'ordre de 5% poids (le taux de conversion est réglé par la température), à un rapport 2-méthylnonane/5-méthylnonane supérieur à 5 et de préférence supérieur à 7.

L'utilisation de tamis moléculaires ainsi sélectionnés, dans les conditions décrites ci-dessus, parmi les nombreux tamis moléculaires existants déjà, permet notamment la production de produits à faible point d'écoulement et haut indice de viscosité avec de bons rendements dans le cadre du procédé selon l'invention.

Les tamis moléculaires pouvant entrer dans la composition du catalyseur d'hydrodéparaffinage catalytique sont, à titre d'exemples, les zéolithes suivantes : Ferrierite, NU-10, EU-13, EU-1 et les zéolites de même type structural.

De préférence les tamis moléculaires entrant dans la composition du catalyseur d'hydrodéparaffinage sont compris dans l'ensemble formé par la ferrierite et la zéolithe EU-1.

La teneur pondérale en tamis moléculaire dans le catalyseur d'hydrodéparaffinage est comprise entre 1 et 90 %, de préférence entre 5 et 90% et de manière encore plus préférée entre 10 et 85 %.

Les matrices utilisées pour réaliser la mise en forme du catalyseur sont à titre d'exemples et de façon non limitative, les gels d'alumine, les aluminés, la magnésie, les silice-aluminés amorphes, et leurs mélanges. Des techniques telles que l'extrusion, le pastillage ou la dragéification, peuvent être utilisées pour réaliser l'opération de mise en forme.

Le catalyseur comporte aussi une fonction hydro-déshydrogénante assurée, par exemple, par au moins un élément du groupe VIII et de préférence au moins un élément compris dans l'ensemble formé par le platine et le palladium. La teneur pondérale en métal non noble du groupe VIII, par rapport au catalyseur final, est comprise entre 1 et 40% de préférence entre 10 et 30%. Dans ce cas, le métal non noble est souvent associé à au moins un métal du groupe VIB (Mo et W préférés).

S'il s'agit d'au moins un métal noble du groupe VIII, la teneur pondérale, par rapport au catalyseur final, est inférieure à 5%, de préférence inférieure à 3% et de manière encore plus préférée inférieure à 1,5%.

- 5 Dans le cas de l'utilisation de métaux nobles du groupe VIII, le platine et/ou le palladium sont de préférence localisés sur la matrice, définie comme ci-dessus.

- Le catalyseur d'hydrodéparaffinage selon l'invention peut en outre contenir de 0 à 20%, de préférence de 0 à 10% poids (exprimées en oxydes) phosphore. La
10 combinaison de métal (aux) du groupe VI B et/ou de métal (aux) du groupe VIII avec le phosphore est particulièrement avantageux.

- Le résidu d'hydrocraquage, (c'est à dire la fraction à point d'ébullition initial supérieur à 340°C) qui obtenu à l'étape (c) du procédé selon l'invention et qui est à traiter dans
15 cette étape (d) d'hydrodéparaffinage, possède les caractéristiques suivantes : il présente, un point d'ébullition initial supérieur à 340°C et de préférence supérieur à 370°C, un point d'écoulement d'au moins 15°C, une teneur en azote inférieure à 10 ppm poids une teneur en soufre inférieure à 50 ppm poids ou mieux à 10 ppm poids, un indice de viscosité de 35 à 165 (avant déparaffinage), de préférence au moins
20 égal à 110 et de manière encore plus préférée inférieur à 150, une teneur en composés aromatiques inférieure à 10 % poids, une viscosité à 100°C supérieure ou égale à 3 cSt (mm²/s).

- Ces caractéristiques sont également celles du résidu qui serait obtenu par distillation
25 atmosphérique d'un échantillon d'une fraction liquide contenant les composés à point d'ébullition supérieur à 340°C, ladite fraction ayant un point d'ébullition initial inférieur ou égal à 340°C et étant soumise au déparaffinage catalytique.

- Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère l'étape d'hydrodéparaffinage du
30 procédé de l'invention sont les suivantes:

- la température de réaction est comprise entre 200 et 500°C et de préférence entre 250 et 470°C, avantageusement 270-430°C ;
- la pression est comprise entre 0,1 et 25 MPa (10⁶ Pa) et de préférence entre 1,0 et 20 MPa ;

- la vitesse volumique horaire (vvh exprimée en volume de charge injectée par unité de volume de catalyseur et par heure) est comprise entre environ 0,05 et environ 50 et de préférence entre environ 0,1 et environ 20 h⁻¹ et de manière encore plus préférée entre 0,2 et 10 h⁻¹.

Elles sont choisies pour obtenir le point d'écoulement recherché.

- 5 Le contact entre la charge entrant en déparaffinage et le catalyseur est réalisé en présence d'hydrogène. Le taux d'hydrogène utilisé et exprimé en litres d'hydrogène par litre de charge est compris entre 50 et environ 2000 litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence entre 100 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

10 L'homme du métier sait que l'amélioration du point d'écoulement des bases à huiles, qu'elle soit obtenue par le procédé de déparaffinage au solvant (DPS) ou par un procédé d'hydrodéparaffinage catalytique (HDPC), provoque une baisse de l'indice de viscosité (VI).

Une des caractéristiques du procédé selon l'invention est que :

- 15 - la variation de VI lors de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique (HDPC) est de préférence supérieure ou égale à 0, pour un même point d'écoulement,

ou

- 20 - lorsque on observe une diminution du VI lors de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique (HDPC) cette baisse est plus faible que celle qui peut être observée dans le cas d'un déparaffinage au solvant (DPS) pour obtenir le même point d'écoulement. Ainsi le rapport entre la variation de VI, de la base huile, lors de l'étape de déparaffinage catalytique, et la variation de VI, de la base huile, lors de l'étape de déparaffinage au solvant, $\Delta VI_{HDPC} / \Delta VI_{DPS}$ est strictement inférieur à 1 pour un même point d'écoulement.

25 **Etape (e) : Hydrofinition (Hydrofinishing)**

L'effluent en sortie de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique est, dans sa totalité et sans distillation intermédiaire, envoyé sur un catalyseur d'hydrofinishing en présence d'hydrogène de manière à réaliser une hydrogénation poussée des composés aromatiques qui nuisent à la stabilité des huiles et des distillats. Cependant, l'acidité du catalyseur doit être suffisamment faible pour ne pas conduire à la formation de produit de craquage de point d'ébullition inférieur à 340°C de manière à ne pas dégrader les rendements finaux notamment en huiles.

30

Le catalyseur utilisé dans cette étape comporte au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB de la classification périodique. Les fonctions métalliques fortes : platine et/ou palladium, ou des combinaisons nickel-tungstène, nickel-molybdène seront avantageusement utilisées pour réaliser une

5 hydrogénation poussée des aromatiques.

Ces métaux sont déposés et dispersés sur un support de type oxyde amorphe ou cristallin, tel que par exemple, les alumines, les silices, les silice-alumines.

10

Le catalyseur d'hydrofinition (HDF) peut aussi contenir au moins un élément du groupe VII A de la classification périodique des éléments. De façon préférée ces catalyseurs contiennent du fluor et/ou du chlore.

15 Les teneurs pondérales en métaux sont comprises entre 10 et 30% dans le cas des métaux non-nobles et inférieures à 2%, de manière préférée comprise entre 0,1 et 1,5%, et de manière encore plus préférée entre 0,1 et 1,0% dans le cas des métaux nobles.

20 La quantité totale d'halogène est comprise entre 0,02 et 30 % pds avantageusement 0,01 à 15 %, ou encore à 0,01 à 10 %, de préférence 0,01 à 5 %.

On pourra citer parmi les catalyseurs utilisables dans cette étape d'HDF, et conduisant à d'excellentes performances, et notamment pour l'obtention d'huiles

25 médicinales, les catalyseurs contenant au moins un métal noble du groupe VIII (platine par exemple) et au moins un halogène (chlore et/ou fluor), la combinaison chlore et fluor étant préférée.

Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère l'étape d'hydrofinition du procédé

30 de l'invention sont les suivantes:

- la température de réaction est comprise entre 180 et 400°C et de préférence entre 210 et 350°C, avantageusement 230-320°C ;
- la pression est comprise entre 0,1 et 25 MPa (10^6 Pa) et de préférence entre 1,0 et 20 MPa;

- la vitesse volumique horaire (vvh exprimée en volume de charge injectée par unité de volume de catalyseur et par heure) est comprise entre environ 0,05 et environ 100 et de préférence entre environ 0,1 et environ 30 h⁻¹.

Le contact entre la charge et le catalyseur est réalisé en présence d'hydrogène. Le taux d'hydrogène utilisé et exprimé en litres d'hydrogène par litre de charge est compris entre 50 et environ 2000 litres d'hydrogène par litre de charge et de
5 préférence entre 100 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

Une des caractéristiques du procédé selon l'invention est que la température de l'étape d'HDF est inférieure à la température de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique (HDPC). La différence $T_{HDPC} - T_{HDF}$ est généralement comprise entre 20
10 et 200, et de préférence entre 30 et 100°C.

L'effluent en sortie de l'étape d'HDF, est envoyé dans le train de distillation, qui intègre une distillation atmosphérique et une distillation sous vide, qui a pour but de séparer les produits de conversion de point d'ébullition inférieur à 340°C et de
15 préférence inférieur à 370°C, (et incluant notamment ceux formés lors de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique (HDPC)), de la fraction qui constitue la base huile et dont le point initial d'ébullition est supérieur à 340°C et de préférence supérieur à 370°C.

20 Par ailleurs, cette section de distillation sous vide permet de séparer les différents grades d'huiles.

Les huiles de bases obtenues selon ce procédé présentent un point d'écoulement inférieur à -10°C, une teneur pondérale en composés aromatiques inférieure à 2 %, un VI supérieur à 95, de préférence supérieur à 110 et de manière encore plus
25 préférée supérieur à 120, une viscosité d'au moins 3,0 cSt à 100°C, une couleur ASTM inférieure à 1 et une stabilité aux UV telle que l'accroissement de la couleur ASTM est compris entre 0 et 4 et de préférence entre 0,5 et 2,5.

30 Le test de stabilité aux UV, adapté des procédés ASTM D925-55 et D1148-55, fournit une méthode rapide pour comparer la stabilité des huiles de lubrification exposées à une source de rayons ultraviolets. La chambre d'essai est constituée d'une enceinte métallique munie d'un plateau tournant qui reçoit les échantillons d'huiles. Une

ampoule produisant les mêmes rayons ultraviolets que ceux de la lumière solaire et placée au sommet de la chambre d'essai est dirigée vers le bas sur les échantillons. Parmi les échantillons est incluse une huile standard à caractéristiques U.V connues. La couleur ASTM D1500 des échantillons est déterminée à $t=0$ puis après 45 h d'exposition à 55°C. Les résultats sont transcrits pour l'échantillon standard et les échantillons de l'essai comme suit :

- a) couleur initiale ASTM D1500,
- b) couleur finale ASTM D1500,
- c) accroissement de la couleur,
- 10 d) trouble,
- e) précipité.

Un autre avantage du procédé selon l'invention est qu'il est possible d'atteindre des teneurs en aromatiques très basses, inférieures à 2 % poids de préférence à 1 % poids et mieux inférieure à 0,05 % poids) et même d'aller jusqu'à la production des huiles blanches de qualité médicinale ayant des teneurs en aromatiques inférieures à 0,01 % poids. Ces huiles ont des valeurs d'absorbance UV à 275, 295 et 300 nanomètres respectivement inférieures à 0,8, 0,4 et 0,3 (méthode ASTM D2008) et une couleur Saybolt comprise entre 0 et 30.

20

De façon particulièrement intéressante donc, le procédé selon l'invention permet aussi d'obtenir des huiles blanches médicinales. Les huiles blanches médicales sont des huiles minérales obtenues par un raffinage poussé du pétrole, leur qualité est soumise à différentes réglementations qui visent à garantir leur innocuité pour des applications pharmaceutiques, elles sont dépourvues de toxicité et se caractérisent par leur densité et leur viscosité. Les huiles blanches médicinales comprennent essentiellement des hydrocarbures saturés, elles sont chimiquement inertes et leur teneur en hydrocarbures aromatiques est faible. Une attention particulière est portée aux composés aromatiques et notamment à 6 hydrocarbures aromatiques polycycliques (P.A.H. pour l'abréviation anglo-saxonne de polycyclic aromatic hydrocarbons) qui sont toxiques et présents à des concentrations d'une partie par milliard en poids de composés aromatiques dans l'huile blanche. Le contrôle de la teneur totale en aromatiques peut être effectué par la méthode ASTM D 2008, ce test d'adsorption UV à 275, 292 et 300 nanomètres permet de contrôler une absorbance inférieure respectivement à 0,8, 0,4 et 0,3 (c'est à dire que les huiles blanches ont des teneurs en aromatiques inférieures à 0,01 % en poids). Ces mesures sont effectuées

35

avec des concentrations de 1g d'huile par litre, dans une cuve de 1 cm. Les huiles blanches commercialisées se différencient par leur viscosité mais aussi par leur brut d'origine qui peut être paraffinique ou naphthénique, ces deux paramètres vont induire des différences à la fois dans les propriétés physico-chimiques des huiles blanches

5 considérées mais aussi dans leur composition chimique.

Actuellement les coupes huiles, qu'elles proviennent soit de la distillation directe d'un pétrole brut suivi d'une extraction des composés aromatiques par un solvant, ou qu'elles soient issues de procédé d'hydroaffinage catalytique ou d'hydrocraquage, contiennent encore des quantités non négligeables de composés aromatiques. Dans

10 le cadre législatif actuel de la majorité des pays industrialisés, les huiles blanches dites médicinales doivent avoir une teneur en aromatiques inférieure à un seuil imposé par la législation de chacun des pays. L'absence de ces composés aromatiques dans les coupes huiles se traduit par une spécification de couleur Saybolt qui doit être sensiblement d'au moins 30 (+30), une spécification maximale

15 d'adsorption U.V. qui doivent être inférieures à 1,60 à 275 nm sur un produit pur en cuve de 1 centimètre et une spécification maximale d'absorption des produits d'extraction par du DMSO qui doit être inférieure à 0,1 pour le marché américain (Food and Drug Administration, norme n° 1211145). Ce dernier test consiste à

20 extraire spécifiquement des hydrocarbures aromatiques polycycliques à l'aide d'un solvant polaire, souvent le DMSO, et à contrôler leur teneur dans l'extrait par une mesure d'absorption UV dans le domaine 260-350 nm.

Les distillats moyens obtenus ont des points d'écoulement améliorés (inférieur ou égal à -20°C), des teneurs en aromatiques faibles (au plus 2 % poids), des teneurs en

25 polyaromatiques (di et plus) inférieures à 1 % poids et pour les gazoils, un indice de cétane supérieur à 50, et même supérieur à 52.

Un autre avantage du procédé selon l'invention est que la pression totale peut être la même dans tous les réacteurs d'où la possibilité de travailler en série et d'utiliser une

30 seule unité et donc de générer des économies de coût.

Le procédé est illustré sur les figures 1 et 2, la figure 1 représentant le traitement de la totalité de la fraction liquide en hydrodéparaffinage et la figure 2 celui d'un résidu d'hydrocraquage.

35

Sur la figure 1, la charge entre par la conduite (1) dans une zone d'hydrotraitement (2)

(qui peut être composée de un ou plusieurs réacteurs, et comprendre un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs) dans laquelle entre de l'hydrogène (par exemple par la conduite (3)) et où est réalisée l'étape (a) d'hydrotraitement.

- 5 La charge hydrotraitée est transférée par la conduite (4) dans la zone d'hydrocraquage (5) (qui peut être composée de un ou plusieurs réacteurs, et comprendre un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs) où est réalisée, en présence d'hydrogène l'étape (b) d'hydrocraquage.
- 10 L'effluent issu de la zone (5) est envoyé par une conduite (6) dans un ballon (7) pour séparation de l'hydrogène qui est extrait par une conduite (8), l'effluent est ensuite distillé à pression atmosphérique dans la colonne (9) d'où est extrait en tête par la conduite (10) la fraction gazeuse. L'étape (c) du procédé est ainsi réalisée.
- 15 Il est obtenu en fond de colonne une fraction liquide contenant les composés à point d'ébullition supérieur à 340°C. Cette fraction est évacuée par la conduite (11) vers la zone (12) de déparaffinage catalytique.
- 20 La zone (12) de déparaffinage catalytique (comportant un ou plusieurs réacteurs, un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs) reçoit également de l'hydrogène par une conduite (13) pour réaliser l'étape (d) du procédé.
- 25 L'effluent sortant de cette zone par une conduite (14) est envoyé directement dans la zone d'hydrofinition (15) (comportant un ou plusieurs réacteurs, un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs) d'où il ressort par une conduite (16). De l'hydrogène peut être ajouté si besoin dans la zone (15) où est réalisée l'étape (e) du procédé.
- 30 L'effluent obtenu est séparé dans un train de distillation (étape f du procédé) comportant outre le ballon (17) pour séparer l'hydrogène par une conduite (18), une colonne de distillation atmosphérique (19) et une colonne sous vide (20) qui traite le résidu de distillation atmosphérique transféré par la conduite (21), résidu à point d'ébullition initial supérieur à 340°C.
- 35 Il est obtenu comme produits à l'issue des distillations, une fraction huile (conduite 22) et des fractions bouillant plus bas, comme le gasoil (conduite 23), kérosène (conduite

24) essence (conduite 25) ; les gaz légers s'éliminant par la conduite (26) de la colonne atmosphérique et les gaz s'éliminant par la colonne (27) en distillation sous vide.

- 5 Pour ne pas alourdir la figure, le recyclage hydrogène n'a pas été représenté, que ce soit au niveau du ballon (7) vers l'hydrotraitement et/ou l'hydrocraquage, et/ou au niveau du ballon (17) vers le déparaffinage et/ou l'hydrofinition.

- 10 On reconnaît sur la figure 2 les repères de la figure 1. La différence se situe au niveau de la distillation l'effluent issu de l'étape (b) d'hydrocraquage qui sort par la conduite (6). Il est, après séparation de l'hydrogène dans le ballon (7), séparé par une distillation atmosphérique dans une colonne (9) des gaz qui sont extraits par la conduite (10). La distillation est conduite de façon à obtenir un résidu à point d'ébullition initial supérieur à 340°C sortant par la canalisation (11), et à obtenir les
- 15 fractions gasoil (canalisation 28), kérosène (canalisation 29) et essence (canalisation 30).

Seul le résidu est traité dans la zone (12) de déparaffinage.

- 20 Les recyclages décrits ultérieurement sont tout à fait transposables.

On a schématisé ici l'ensemble de conversion avec 2 réacteurs sans recyclage de l'effluent sortant de l'hydrocraqueur (5).

- 25 Il est possible également de recycler une partie de cet effluent vers l'étape d'hydrotraitement réalisée dans la zone (2) et/ou vers l'étape d'hydrocraquage réalisée dans la zone (5).

- 30 L'exploitant adaptera le taux de recyclage à son objectif "produits" pour favoriser l'obtention d'huiles ou plutôt celle de distillats moyens.

- Il est également fréquent que les zones d'hydrotraitement et d'hydrocraquage se trouvent dans le même réacteur. Dès lors, le transfert de l'effluent hydrotraité se fait directement en l'absence de conduite (4). Un recyclage de l'effluent est toujours
- 35 possible soit vers la zone d'hydrotraitement (en amont d'un lit de catalyseur) soit vers la zone d'hydrocraquage.

Dans un autre mode de réalisation de cette étape de conversion (hydrocraquage en deux étapes), le résidu sortant par la conduite (11) et qui présente un point d'ébullition initial supérieur à 340°C (tel que montré figure 2) est envoyé, au moins en partie, dans une zone supplémentaire (32) d'hydrocraquage, différente de la zone (5) (comportant un ou plusieurs réacteurs, un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs). Cette autre zone d'hydrocraquage peut contenir le même catalyseur que la zone (5) ou un autre catalyseur.

- 10 L'effluent résultant est recyclé vers l'étape de distillation atmosphérique.
L'autre partie du résidu à point d'ébullition initial supérieur à 340°C est transféré vers l'étape de déparaffinage catalytique.

Sur la figure 3, on a schématisé ces modalités possibles de l'ensemble de conversion en reprenant les repères communs avec la figure 2 et qu'on ne redécrira pas.

Le résidu sortant de la colonne (9) par la conduite (11) est envoyé dans l'autre zone (32) d'hydrocraquage, d'où ressort un effluent dans une canalisation (33) qui est recyclé dans la colonne (9). Par une conduite (34) branchée sur la conduite (11) sort le résidu qui est envoyé dans la zone (12) de déparaffinage.

On a montré aussi figure 3 la réalisation dans un même réacteur (31) des zones (2) d'hydrotraitement et (5) d'hydrocraquage, mais des zones séparées sont tout à fait possible en combinaison avec la zone supplémentaire (32) d'hydrocraquage.

25 L'ensemble de conversion de la figure 3 peut ainsi se substituer à l'ensemble de conversion de la figure 2, les étapes hydrodéparaffinage, hydrofinition, et le train de distillation étant inchangés. Toutes les possibilités complémentaires (recyclage H₂..) sont transposables.

30 Dans une autre variante des figures 2 ou 3, le résidu sortant de la canalisation (11) est envoyée dans l'unité d'extraction des composés aromatiques (35) munie d'une conduite (36) pour l'entrée du solvant, d'une conduite (37) pour la sortie du solvant et d'une conduite (38) par lequel sort le raffinat qui est envoyé dans la zone de déparaffinage catalytique (12).

Cette variante (correspondant à l'étape (c') du procédé) est montrée sur la figure 4.

Les traitements en amont et en aval sont ceux du procédé tels que par exemple illustrés sur les figures 2 ou 3.

- Ainsi, l'invention concerne également une installation pour la production d'huiles de haute qualité et éventuellement de distillats moyens de haute qualité, comportant :
- 5 ♦ au moins une zone d'hydrotraitement (2) contenant au moins un catalyseur d'hydrotraitement et munie d'au moins une conduite (1) pour l'introduction de la charge et d'au moins une conduite (3) pour l'introduction de l'hydrogène,
 - 10 ♦ au moins une zone d'hydrocraquage (5) contenant au moins un catalyseur d'hydrocraquage, pour traiter l'effluent hydrotraité issu de la zone (2), l'effluent hydrocraqué sortant de la zone (5) par une conduite (6),
 - 15 ♦ au moins une colonne de distillation atmosphérique (9) pour traiter l'effluent hydrocraqué, et munie d'au moins une conduite (10) pour la sortie de la fraction gazeuse, d'au moins une conduite (11) pour la sortie d'une fraction liquide (résidu) contenant les composés à points d'ébullition supérieur à 340°C, d'au moins une conduite (28, 29 ou 30) pour la sortie d'au moins un distillat,
 - 20 ♦ au moins une unité d'extraction des composés aromatiques (35) pour traiter le résidu munie d'au moins une conduite (35) pour amener le solvant, d'au moins une conduite (36) pour sa sortie, et d'au moins une conduite (38) pour la sortie du raffinat,
 - 25 ♦ au moins une zone de déparaffinage catalytique (12) contenant au moins un catalyseur de déparaffinage, dans laquelle entre le raffinat, et par au moins une conduite (13) est admis de l'hydrogène, la zone (12) étant munie d'au moins une conduite (14) pour la sortie de l'effluent déparaffiné,
 - 30 ♦ au moins une zone d'hydrofinition (15) pour traiter l'effluent déparaffiné par un catalyseur d'hydrofinition, l'effluent sortant par au moins une conduite (16),
 - 35 ♦ au moins une zone de distillation comprenant au moins une colonne de distillation atmosphérique (19) et au moins une colonne de distillation sous vide (20), la colonne (19) étant munie d'au moins une conduite (26) pour la sortie des gaz légers, au moins une conduite (23, 24, ou 25) pour la sortie d'au moins un distillat, et au moins une conduite (21) pour récupérer un résidu, la colonne (20) comportant au moins une conduite (22) pour la sortie de la fraction huile et au moins une conduite (27) pour la sortie des autres composés.
- Dans un autre mode de réalisation, l'invention concerne donc aussi une installation, dans laquelle les zones (2) et (3) sont situées dans le même réacteur muni d'au moins

une conduite (1) pour l'entrée de la charge, d'au moins une conduite (3) pour l'entrée de l'hydrogène, et d'au moins une conduite (6) pour la sortie de l'effluent hydrocraqué, ladite installation comportant en outre au moins une zone supplémentaire d'hydrocraquage (32) munie d'au moins une conduite (11) pour l'admission du résidu
5 issu de la colonne de distillation atmosphérique (9), et au moins une conduite (33) pour la sortie de l'effluent ainsi hydrocraqué, ladite conduite (33) débouchant dans la conduite (6) pour recycler ledit effluent, et en outre l'installation comporte au moins une conduite (34) située sur la conduite (11) pour transférer le résidu à l'unité d'extraction (35).

10

Exemple 1 :

Le résidu d'hydrocraquage est obtenu par hydrocraquage d'un distillat sous vide dont la composition est donnée dans le tableau 1.

15 Dans un réacteur contenant un lit de catalyseur amorphe (15% MoO₃, 5% NiO, 80% alumine), on introduit la charge décrite dans le tableau 1 et de l'hydrogène sous une pression de 14 MPa et dans un rapport volumétrique H₂/HC = 1000Ni/Ni. La vitesse spatiale est alors de 0,75h⁻¹ sur le catalyseur amorphe. La température de réaction est de 380°C.

20

On charge dans un second réacteur situé après ce premier réacteur, un catalyseur 12% MoO₃, 4% NiO, 20% zéolithe Y sur alumine. Le produit issu du premier réacteur est introduit dans le second réacteur. La pression est de 14 MPa et le produit circule à une vitesse spatiale de 1.5h⁻¹. L'effluent est récupéré puis distillé sous vide. Les
25 caractéristiques du résidu 375°C⁺ sont reportées dans le tableau 1.

Exemple 2

Le résidu 375°C⁺ obtenu à l'exemple 1 est ensuite introduit dans un réacteur contenant un lit de catalyseur d'hydrodéparaffinage (0,5% Pt, 80 % férrierite, le reste étant Al₂O₃) et de l'hydrogène sous une pression de 14 MPa et dans un rapport
30 volumétrique H₂/HC= 1000Ni/Ni. La vitesse spatiale est alors de 1h⁻¹ sur ce catalyseur. La température de réaction est de 315°C.

On charge dans un second réacteur situé après ce premier réacteur, un catalyseur contenant 1% poids de pt, 1 % poids de Cl sur alumine. Le produit issu du premier
35 réacteur est introduit dans le second réacteur qui est maintenu à une température de 220°C. La pression est de 14 MPa et le produit circule à une vitesse spatiale de 0.5h⁻¹

¹. L'effluent est récupéré puis distillé sous vide. Les caractéristiques du résidu 375°C⁺ sont reportées dans le tableau 1.

Le test des matières carbonisables sur le résidu déparaffiné et hydrofini produit dans l'exemple 2 obéit à la norme en vigueur.

Par ailleurs, l'absorption UV à 275 nm sur produit pur, en cuve de 1 cm, est de 1,2 donc inférieure à la norme.

Par conséquent, le résidu déparaffiné et hydrofine produit dans l'exemple 2 constitue une huile médicinale.

Tableau 1

		Exemple 1	Exemple 2
	Charge	résidu d'hydrocraquage	résidu d'hydrocraquage déparaffiné et hydrofini
1er catalyseur (température de réaction)	/	380°C	315°C
2nd catalyseur (température de réaction)	/	380°C	220°C
Conversion (%poids)	/	80	
Bilan matière (% poids)	/	(% poids de la charge)	(% poids du résidu d'hydrocraquage)
H ₂ S + NH ₃	/	3,26	0
C1-C4	/	1,70	12,15
C5-150	/	28,00	7,80
150-380	/	49,07	5,90
375+	100	20,47	75,20
Total	100	102,50	101,05
Résidu 375°C+ charge			
d15/4	0,9377	0,8415	/
V@ 100°C (mm ² /s)	11,15	5,525	/
Soufre (ppm poids)	29600	6	/
Azote (ppm poids)	1170	3	/
Couleur ASTM D1500	/	2,5	/
Point d'écoulement (°C)	+39	+35	/
Résidu 375°C+ déparaffiné	Déparaffiné au solvant	Déparaffiné au solvant	Déparaffiné et hydrofini catalytiquement
d15/4	0,9479	0,8408	0,8413
V@ 40°C (mm ² /s)	181	29,98	35,49
V@ 100°C (mm ² /s)	12,87	5,67	6,28
VI	44	132	127
Point d'écoulement (°C)	-21	-18	-18
couleur Saybolt	/	/	+30
Absorption UV (D2008)		/	
260-280 nm	/	/	0,0008
280-290 nm	/	/	0,0007
2290-300 nm	/	/	0,0003
300-360 nm	/	/	0,0002
360-400 nm	/	/	<0,0001
300-300 nm	/	/	0,0002
330-350 nm	/	/	<0,0001

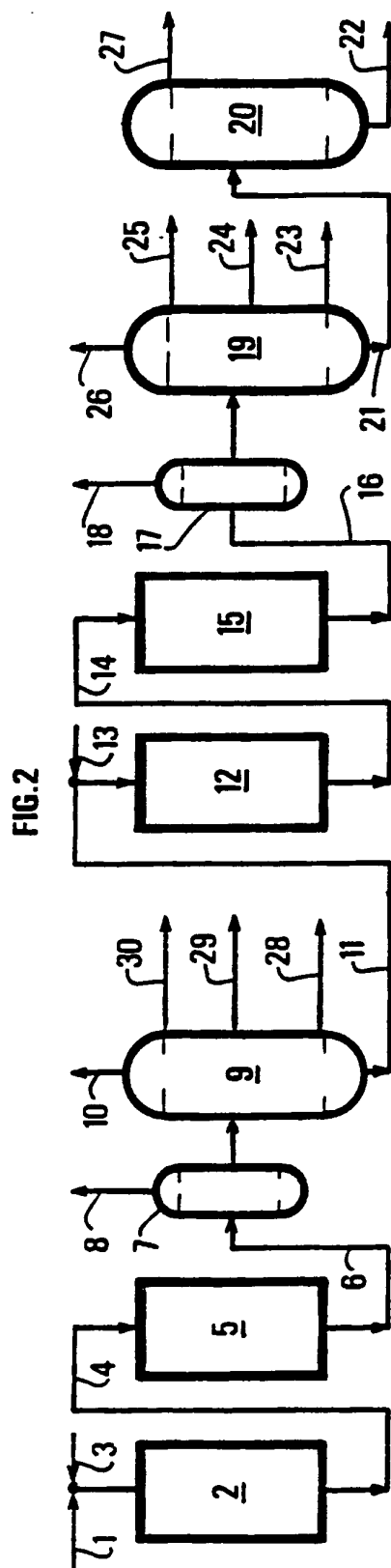
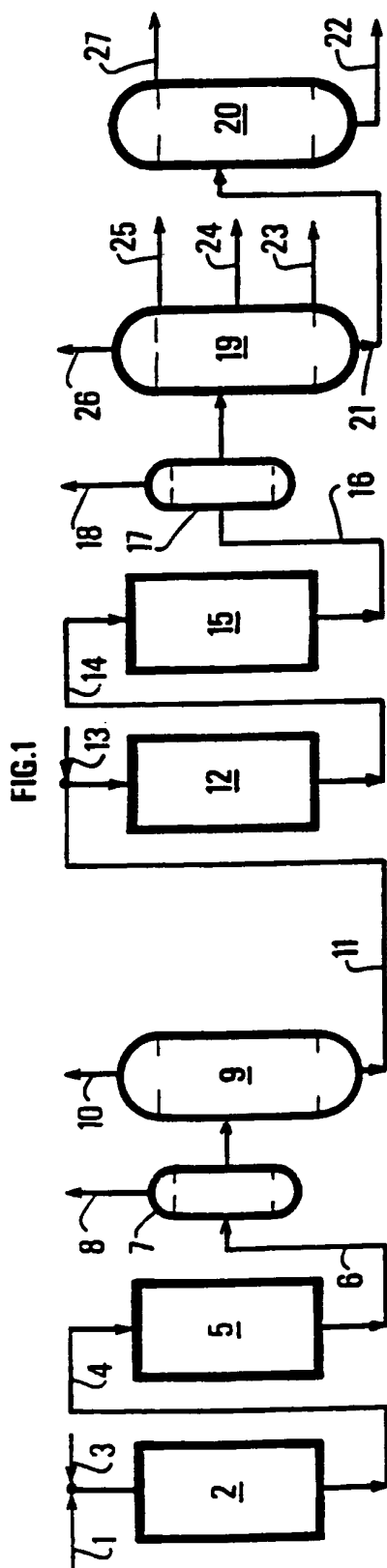
Revendications

- 5 1. Procédé pour la production d'huiles médicinales et éventuellement de distillats
moyens de haute qualité à partir d'une charge hydrocarbonée dont au moins 20 %
volume bout au-dessus de 340°C, les huiles médicinales présentant une couleur
Saybolt de sensiblement au moins 30, une valeur maximale d'adsorption U.V.
10 inférieure à 1,60 à 275 nm sur un produit pur en cuve de 1 centimètre et une valeur
maximale d'absorption des produits d'extraction par du DMSO inférieure à 0,1,
procédé comportant successivement les étapes suivantes :
- (a) hydrotraitement réalisé à une température de 330-450°C, sous une pression
de 5-25Mpa, avec une vitesse spatiale de 0,1-6h⁻¹, en présence d'hydrogène
15 dans le rapport volumique hydrogène/hydrocarbure de 100-2000, et en
présence d'un catalyseur amorphe comprenant au moins un métal du groupe
VIII et au moins un métal du groupe VI B,
- (b) hydrocraquage, sans séparation intermédiaire de l'effluent obtenu à l'issue de
l'hydrotraitement, l'hydrocraquage étant réalisé à une température de 340-
20 430°C, sous une pression de 5-25Mpa, avec une vitesse spatiale de 0,1-5h⁻¹,
en présence d'hydrogène, et en présence d'un catalyseur contenant au moins
une zéolithe et contenant également au moins un élément du groupe VIII et au
moins un élément du groupe VI B,
- (c) distillation atmosphérique de l'effluent obtenu à l'issue de l'hydrocraquage pour
séparer les gaz du liquide,
- 25 (d) déparaffinage catalytique d'au moins une fraction liquide obtenue par
distillation atmosphérique et qui contient des composés à point d'ébullition
supérieur à 340°C, déparaffinage à une température de 200-500°C, sous une
pression totale de 1-25Mpa, avec une vitesse volumique horaire de 0,05-50 h⁻¹,
avec 50-2000l d'hydrogène/l de charge, en présence d'un catalyseur
30 comprenant également au moins un élément à fonction hydro-
déshydrogénante, et au moins un tamis moléculaire dont le système
microporeux présente au moins un type principal de canaux à ouvertures de
pores ayant 9 ou 10 atomes T, T étant choisi dans le groupe formé par Si/Al,
P, B, Ti, Fe, Ga, alternant avec un nombre égal d'atomes oxygène, la distance
35 entre deux ouvertures de pores accessibles à 9 ou 10 atomes T étant d'au
plus à 0,75 mm, et ledit tamis présentant au test n-décane un rapport 2-
méthylnonane/5-néthylnonane supérieur à 5,

- (e) l'effluent déparaffiné est directement soumis à un traitement d'hydrofinition réalisé à une température de 180-400°C, qui est inférieure à la température du déparaffinage catalytique d'au moins 20°C et d'au plus 200°C, sous une pression totale de 1-25Mpa, avec une vitesse volumique horaire de 0,05-100h⁻¹, en présence de 50-2000 litre d'hydrogène/litre de charge, et en présence d'un catalyseur amorphe pour l'hydrogénation des aromatiques, comprenant au moins un métal choisi dans le groupe des métaux du groupe VIII et des métaux du groupe VI B,
- (f) l'effluent issu du traitement d'hydrofinition est soumis à une étape de distillation comprenant une distillation atmosphérique et une distillation sous vide de façon à séparer au moins une fraction huile à un point d'ébullition supérieur à 340°C, et qui présente un point d'écoulement inférieur à -10°C, une teneur pondérale en composés aromatiques inférieure à 2 %, et un VI supérieur à 95, une viscosité à 100°C d'au moins 3cSt (soit 3mm²/s) et de façon à séparer éventuellement au moins une fraction distillat moyen présentant un point d'écoulement inférieur ou égal -20°C, une teneur en aromatiques d'au plus 2 % pds et une teneur en polyaromatiques d'au plus 1 % pds.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le tamis moléculaire de l'étape de déparaffinage (d) est choisi dans le groupe formé par les zéolites ferrierite, NU-10, EU-1, EU-13.
3. Procédé selon d'une des revendications précédentes dans lequel pour le catalyseur de déparaffinage de l'étape (d), l'élément à fonction hydrodéshydrogénante est choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIII et les éléments du groupe VI B, ledit catalyseur contenant en outre du phosphore.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur d'hydrofinition de l'étape (e) comporte un support amorphe, au moins un élément noble du groupe VIII, du chlore et du fluor.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les étapes (a) d'hydrotraitement et (b) d'hydrocraquage sont réalisées dans le même réacteur.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel les étapes (a) d'hydrotraitement et (b) d'hydrocraquage sont réalisées dans des réacteurs différents.
- 5 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel lors de l'étape (c) de distillation atmosphérique, il est obtenu un résidu à point d'ébullition initial supérieur à 340°C et qui subit ensuite le déparaffinage catalytique de l'étape (d).
- 10 8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel le résidu d'hydrocraquage est recyclé au moins en partie dans l'étape d'hydrotraitement et/ou dans l'étape d'hydrocraquage.
- 15 9. Procédé selon la revendication 7 dans lequel une partie au moins du résidu d'hydrocraquage subit une étape supplémentaire d'hydrocraquage différente de l'étape (b), l'effluent obtenu étant recyclé vers l'étape (c) de distillation atmosphérique, l'autre partie du résidu étant traitée dans l'étape (d) de déparaffinage.
- 20 10. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9 dans lequel le résidu issu de la distillation atmosphérique de l'étape (c) est soumis à une extraction des composés aromatiques (étape c'), et le raffinat obtenu est catalytiquement déparaffiné dans l'étape (d).
- 25 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes pour la production d'huiles blanches ayant des teneurs en aromatiques inférieures à 0,01 % poids.
- 30 12. Installation pour la production d'huiles de haute qualité et éventuellement de distillats moyens de haute qualité, comportant :
- ◊ au moins une zone d'hydrotraitement (2) contenant au moins un catalyseur d'hydrotraitement et munie d'au moins une conduite (1) pour l'introduction de la charge et d'au moins une conduite (3) pour l'introduction de l'hydrogène,
 - ◊ au moins une zone d'hydrocraquage (5) contenant au moins un catalyseur d'hydrocraquage, pour traiter l'effluent hydrotraité issu de la zone (2), l'effluent hydrocraqué sortant de la zone (5) par une conduite (6),
 - 35 ◊ au moins une colonne de distillation atmosphérique (9) pour traiter l'effluent hydrocraqué, et munie d'au moins une conduite (10) pour la sortie de la fraction

- gazeuse, d'au moins une conduite (11) pour la sortie d'une fraction liquide (résidu) contenant les composés à points d'ébullition supérieur à 340°C, et d'au moins une conduite (28, 29 ou 30) pour la sortie d'au moins un distillat,
- 5 ◊ au moins une unité d'extraction des composés aromatiques (35) pour traiter le résidu munie d'au moins une conduite (35) pour amener le solvant, d'au moins une conduite (36) pour sa sortie, et d'au moins une conduite (38) pour la sortie du raffinat,
- 10 ◊ au moins une zone de déparaffinage catalytique (12) contenant au moins un catalyseur de déparaffinage, dans laquelle entre le raffinat, et par au moins une conduite (13) est admis de l'hydrogène, la zone (12) étant munie d'au moins une conduite (14) pour la sortie de l'effluent déparaffiné,
- 15 ◊ au moins une zone d'hydrofinition (15) pour traiter l'effluent déparaffiné par un catalyseur d'hydrofinition, l'effluent sortant par au moins une conduite (16),
- 20 ◊ au moins une zone de distillation comprenant au moins une colonne de distillation atmosphérique (19) et au moins une colonne de distillation sous vide (20), la colonne (19) étant munie d'au moins une conduite (26) pour la sortie des gaz légers, au moins une conduite (23, 24, ou 25) pour la sortie d'au moins un distillat, et au moins une conduite (21) pour récupérer un résidu, la colonne (20) comportant au moins une conduite (22) pour la sortie de la fraction huile et au moins une conduite (27) pour la sortie des autres composés.
- 25 13. Installation selon la revendication 12, dans laquelle les zones (2) et (3) sont situées dans le même réacteur muni d'au moins une conduite (1) pour l'entrée de la charge, d'au moins une conduite (3) pour l'entrée de l'hydrogène, et au moins une conduite (6) pour la sortie de l'effluent hydrocraqué, ladite installation comportant en outre au moins une zone supplémentaire d'hydrocraquage (32) munie d'au moins une conduite (11) pour l'admission du résidu issu de la colonne de distillation atmosphérique (9), et au moins une conduite (33) pour la sortie de l'effluent ainsi hydrocraqué, ladite conduite (33) débouchant dans la conduite (6)
- 30 pour recycler ledit effluent, et en outre l'installation comporte au moins une conduite (34) située sur la conduite (11) pour transférer le résidu à l'unité d'extraction (35).



2/2

FIG.3

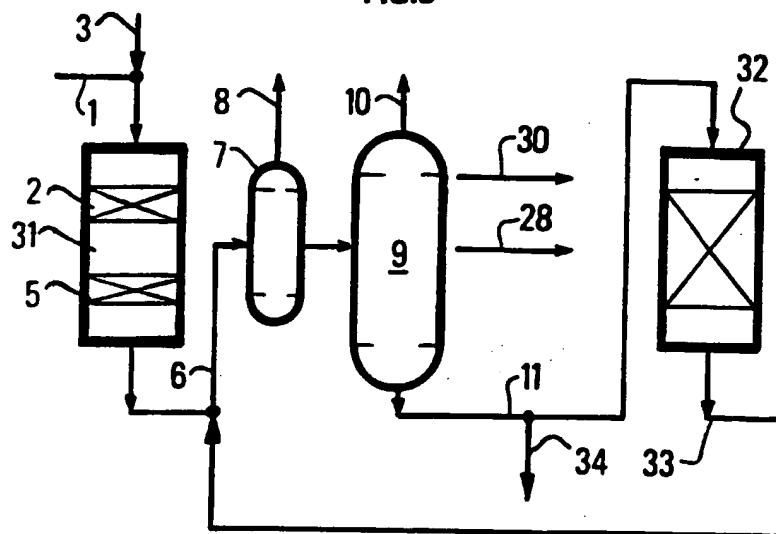
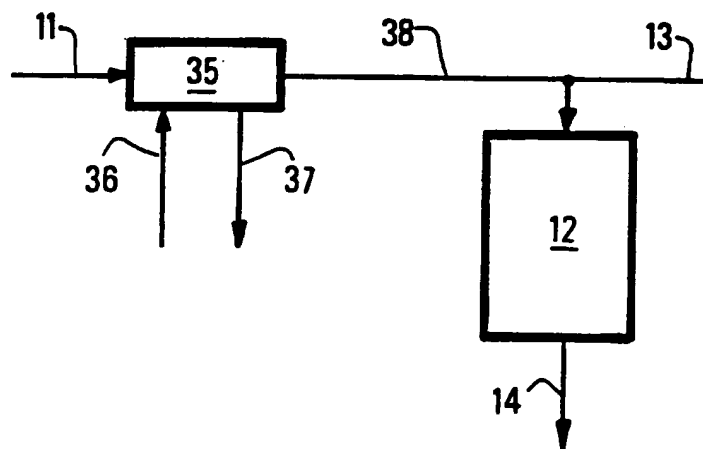


FIG.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR 99/02654

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C10G65/12 C10G67/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 183 801 A (BREUKER JACOBUS H ET AL) 15 January 1980 (1980-01-15) the whole document ---	1,4,6-8, 11,12
A	US 4 347 121 A (MAYER JEROME F ET AL) 31 August 1982 (1982-08-31) column 3, line 9 -column 5, line 61 example 9 ---	1,2,6,7, 12
A	EP 0 280 476 A (MOBIL OIL CORP) 31 August 1988 (1988-08-31) figure 2 page 5, line 1 -page 11, line 11 ---	1,4,6-8, 10,12
A	WO 98 02503 A (CHEVRON USA INC) 22 January 1998 (1998-01-22) page 20, line 23 -page 27, line 11 page 13, line 1 - line 16 --- -/-	1,2,5-7, 10,12,13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 January 2000

Date of mailing of the international search report

04/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zuurdeeg, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/02654

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 10578 A (FINA RESEARCH ;GROOTJANS JACQUES FRANCOIS JEA (BE); AKZO NOBEL NV) 20 April 1995 (1995-04-20) the whole document ----	1-3,5,6
A	EP 0 590 672 A (MITSUBISHI OIL CO) 6 April 1994 (1994-04-06) page 3, line 27 -page 4, line 31 ----	1,7,8, 10,12
A	FR 2 233 385 A (TEXACO DEVELOPMENT CORP) 10 January 1975 (1975-01-10) claims 1-6 ----	1,7,8,10
A	EP 0 104 807 A (MOBIL OIL CORP) 4 April 1984 (1984-04-04) ----	1,2,10
A	US 5 468 368 A (BAKER JR CHARLES L ET AL) 21 November 1995 (1995-11-21) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/02654

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4183801 A	15-01-1980	NL 7713122 A	31-05-1979
		CA 1119986 A	16-03-1982
		DE 2851208 A	07-06-1979
		FR 2410039 A	22-06-1979
		GB 2009228 A,B	13-06-1979
		IT 1100603 B	28-09-1985
		JP 1355379 C	24-12-1986
		JP 54085203 A	06-07-1979
		JP 61021276 B	26-05-1986
US 4347121 A	31-08-1982	NONE	
EP 0280476 A	31-08-1988	US 4764266 A	16-08-1988
		AU 605544 B	17-01-1991
		AU 1123788 A	01-09-1988
		CA 1329565 A	17-05-1994
		CN 1030251 A,B	11-01-1989
		DE 3879732 A	06-05-1993
		JP 2783323 B	06-08-1998
		JP 63277296 A	15-11-1988
		US 4851109 A	25-07-1989
WO 9802503 A	22-01-1998	AU 3664997 A	09-02-1998
		CZ 9900096 A	14-04-1999
		EP 0912660 A	06-05-1999
		PL 331037 A	21-06-1999
WO 9510578 A	20-04-1995	SG 48893 A	18-05-1998
		AT 155519 T	15-08-1997
		AU 683938 B	27-11-1997
		AU 7812594 A	04-05-1995
		BR 9407765 A	18-03-1997
		CA 2173599 A	20-04-1995
		CN 1132522 A	02-10-1996
		CZ 9600991 A	11-09-1996
		DE 69404320 D	21-08-1997
		DE 69404320 T	29-01-1998
		EP 0722478 A	24-07-1996
		ES 2105762 T	16-10-1997
		FI 961532 A	04-04-1996
		HU 75022 A	28-03-1997
		JP 9503541 T	08-04-1997
		NO 961379 A	03-04-1996
		PL 313868 A	22-07-1998
		US 5935414 A	10-08-1999
EP 0590672 A	06-04-1994	JP 6116571 A	26-04-1994
		AU 666973 B	29-02-1996
		AU 4877493 A	14-04-1994
		CA 2107375 A	03-04-1994
		SG 46339 A	20-02-1998
		US 5462650 A	31-10-1995
FR 2233385 A	10-01-1975	US 3896025 A	22-07-1975
		CA 1030886 A	09-05-1978
		DE 2424295 A	09-01-1975
		ES 427273 A	16-11-1976
		FI 86674 A	16-12-1974

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/02654

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2233385	A		GB 1465975 A	02-03-1977
			IT 1015023 B	10-05-1977
			JP 50054602 A	14-05-1975
			JP 54019882 B	18-07-1979
EP 0104807	A	04-04-1984	AU 561968 B	21-05-1987
			AU 1910983 A	05-04-1984
			BR 8305306 A	08-05-1984
			CA 1228563 A	27-10-1987
			JP 59080491 A	09-05-1984
US 5468368	A	21-11-1995	AU 696408 B	10-09-1998
			AU 7110194 A	17-01-1995
			CA 2165656 A	05-01-1995
			EP 0705321 A	10-04-1996
			JP 8511828 T	10-12-1996
			SG 42998 A	17-10-1997
			WO 9500604 A	05-01-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 99/02654

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C10G65/12 C10G67/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C10G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 183 801 A (BREUKER JACOBUS H ET AL) 15 janvier 1980 (1980-01-15) le document en entier	1,4,6-8, 11,12
A	US 4 347 121 A (MAYER JEROME F ET AL) 31 août 1982 (1982-08-31) colonne 3, ligne 9 -colonne 5, ligne 61 exemple 9	1,2,6,7, 12
A	EP 0 280 476 A (MOBIL OIL CORP) 31 août 1988 (1988-08-31) figure 2 page 5, ligne 1 -page 11, ligne 11	1,4,6-8, 10,12
A	WO 98 02503 A (CHEVRON USA INC) 22 janvier 1998 (1998-01-22) page 20, ligne 23 -page 27, ligne 11 page 13, ligne 1 - ligne 16	1,2,5-7, 10,12,13
	--- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 janvier 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/02/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Zuurdeeg, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dern. J internationale No
PCT/FR 99/02654

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 95 10578 A (FINA RESEARCH ;GROOTJANS JACQUES FRANCOIS JEA (BE); AKZO NOBEL NV) 20 avril 1995 (1995-04-20) le document en entier ----	1-3,5,6
A	EP 0 590 672 A (MITSUBISHI OIL CO) 6 avril 1994 (1994-04-06) page 3, ligne 27 -page 4, ligne 31 ----	1,7,8, 10,12
A	FR 2 233 385 A (TEXACO DEVELOPMENT CORP) 10 janvier 1975 (1975-01-10) revendications 1-6 ----	1,7,8,10
A	EP 0 104 807 A (MOBIL OIL CORP) 4 avril 1984 (1984-04-04) ----	1,2,10
A	US 5 468 368 A (BAKER JR CHARLES L ET AL) 21 novembre 1995 (1995-11-21) -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. internationale No

PCT/FR 99/02654

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4183801	A	15-01-1980	NL 7713122 A CA 1119986 A DE 2851208 A FR 2410039 A GB 2009228 A,B IT 1100603 B JP 1355379 C JP 54085203 A JP 61021276 B	31-05-1979 16-03-1982 07-06-1979 22-06-1979 13-06-1979 28-09-1985 24-12-1986 06-07-1979 26-05-1986
US 4347121	A	31-08-1982	AUCUN	
EP 0280476	A	31-08-1988	US 4764266 A AU 605544 B AU 1123788 A CA 1329565 A CN 1030251 A,B DE 3879732 A JP 2783323 B JP 63277296 A US 4851109 A	16-08-1988 17-01-1991 01-09-1988 17-05-1994 11-01-1989 06-05-1993 06-08-1998 15-11-1988 25-07-1989
WO 9802503	A	22-01-1998	AU 3664997 A CZ 9900096 A EP 0912660 A PL 331037 A	09-02-1998 14-04-1999 06-05-1999 21-06-1999
WO 9510578	A	20-04-1995	SG 48893 A AT 155519 T AU 683938 B AU 7812594 A BR 9407765 A CA 2173599 A CN 1132522 A CZ 9600991 A DE 69404320 D DE 69404320 T EP 0722478 A ES 2105762 T FI 961532 A HU 75022 A JP 9503541 T NO 961379 A PL 313868 A US 5935414 A	18-05-1998 15-08-1997 27-11-1997 04-05-1995 18-03-1997 20-04-1995 02-10-1996 11-09-1996 21-08-1997 29-01-1998 24-07-1996 16-10-1997 04-04-1996 28-03-1997 08-04-1997 03-04-1996 22-07-1998 10-08-1999
EP 0590672	A	06-04-1994	JP 6116571 A AU 666973 B AU 4877493 A CA 2107375 A SG 46339 A US 5462650 A	26-04-1994 29-02-1996 14-04-1994 03-04-1994 20-02-1998 31-10-1995
FR 2233385	A	10-01-1975	US 3896025 A CA 1030886 A DE 2424295 A ES 427273 A FI 86674 A	22-07-1975 09-05-1978 09-01-1975 16-11-1976 16-12-1974

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 99/02654

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2233385 A		GB 1465975 A	02-03-1977
		IT 1015023 B	10-05-1977
		JP 50054602 A	14-05-1975
		JP 54019882 B	18-07-1979
EP 0104807 A	04-04-1984	AU 561968 B	21-05-1987
		AU 1910983 A	05-04-1984
		BR 8305306 A	08-05-1984
		CA 1228563 A	27-10-1987
		JP 59080491 A	09-05-1984
US 5468368 A	21-11-1995	AU 696408 B	10-09-1998
		AU 7110194 A	17-01-1995
		CA 2165656 A	05-01-1995
		EP 0705321 A	10-04-1996
		JP 8511828 T	10-12-1996
		SG 42998 A	17-10-1997
		WO 9500604 A	05-01-1995

THIS PAGE LEFT BLANK